Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan und Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en Konjugation in Cyclopropyl-äthylenen

---

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JURAJ HOSTYNEK
aus Basel (Schweiz)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0022

Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan und Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en Konjugation in Cyclopropyl-äthylenen

---

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JURAJ HOSTYNEK
aus Basel (Schweiz)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. C. A. GROB und Dr. CH. TAMM.

Basel, den 28. Mai 1963

Prof. Dr. E. BAUMGARTNER
Dekan

Herrn JURAJ HOSTYNEK wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Mai 1963 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 28. Mai 1963 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Hydrolyse und Homoallyl-Umlagerung der 3,5-Dibrom-tricyclo(2,2,2,$0^{2,6}$)octane*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organisch-chemischen Institut der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XLVI,
Fasciculus quintus, 1963

Ad maiorem dei gloriam,
si hoc dicere licet in opusculo.

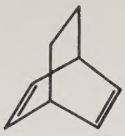
Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan und Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en
Konjugation in Cyclopropyl-äthylenen

Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe, 6. Mitteilung

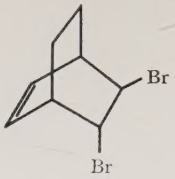
Die Addition von Brom an Bicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien (**1**)[1] führt zu zwei Arten von Dibromiden, nämlich dem *trans*-2,3-Dibrom-bicyclo[2,2,2]oct-5-en (**2**) und dem 3,5-Dibrom-tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan (**3**) im Verhältnis 7:3[2]. Während Struktur und hydrolytisches Verhalten des mehrheitlich gebildeten Dibromids **2** relativ leicht geklärt werden konnten, bot die Untersuchung des sehr reaktiven tricyclischen Dibromids **3** Schwierigkeiten, nicht zuletzt wegen der schweren Zugänglichkeit des als Ausgangsmaterial dienenden Diens **1**. So gelang damals die Identi-

[1]) C. A. Grob, H. Kny & A. Gagneux, Helv. *40*, 130 (1957).
[2]) A. Gagneux & C. A. Grob, Helv. *42*, 1753 (1959).

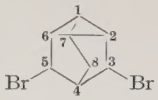
fizierung eines bei der Hydrierung von **3** isolierten Kohlenwasserstoffes, in welchem das noch unbekannte Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan (**4**) vermutet wurde, nicht, was zu Versuchen zur Synthese dieser Verbindung auf unabhängigem Wege anregte.



1



2



3

4

5

6

Besondere Aufmerksamkeit verdient die entsprechende ungesättigte Verbindung, das Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en (**5**), und zwar im Hinblick auf das Studium konjugativer Wechselwirkungen zwischen einem Cyclopropan-Ring und einem benachbarten ungesättigten Zentrum, wie sie sich im spektralen und reaktiven Verhalten des geometrisch weitgehend definierten Olefins **5** äussern sollten. Schliesslich war von Interesse, ob sich das tricyclische Dibromid **3** in Tetracyclo[2,2,2,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]octan (**6**), das unbekannte Valenzisomere des Bicyclo-octadiens **1**, überführen lässt.

Zur Herstellung grösserer Mengen von Bicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien (**1**) hat sich besonders der COPE-Abbau der stereoisomeren 2-(Dimethylamino-N-oxido)-bicyclo-[2,2,2]oct-5-ene (**7a** bzw. **8a**) bewährt[1]). Diese N-Oxide werden durch Wasserstoffperoxid-Oxydation des Gemisches der entsprechenden *endo*- und *exo*-Amine **7b** bzw. **8b** hergestellt, in welchem letztere auf Grund einer gas-chromatographischen Analyse zu 76% bzw. 24% vertreten sind[4]). Wird nach der Oxydation das überschüssige Wasserstoffperoxid wie üblich mit Platinmohr zersetzt[5]), so enthält das aus dem N-Oxid erhältliche Dien **1** 7–10% eines durch Reduktion entstandenen Mono-olefins, nämlich des Bicyclo[2,2,2]oct-2-ens (**7c**). Diese Nebenreaktion findet nicht statt, wenn die H_2O_2-Zersetzung mit Mangandioxid erfolgt[6]).

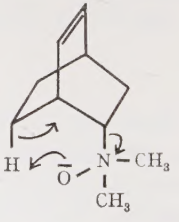
7

8

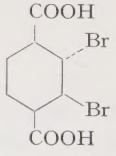
a) R = $N(CH_3)_2 \rightarrow O$

b) R = $N(CH_3)_2$

c) R = H



9



10

[3]) Das Amin **8** wird über sechs Stufen aus Cyclohexa-1,3-dien, für welches eine verbesserte Herstellungsweise im exper. Teil beschrieben ist, erhalten.

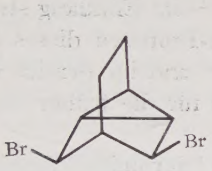
[4]) Das Überwiegen der *endo*-Form wurde schon früher festgestellt[1]).

[5]) A. C. COPE *et al.*, J. Amer. chem. Soc. *75*, 3212 (1953).

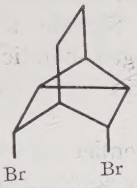
[6]) Die durch Platin verursachte Nebenreaktion wird noch untersucht.

Erfolgt der COPE-Abbau der N-Oxide oberhalb 120°, so enthält das Dien **1** zudem 2–3% eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, der sich mit dem weiter unten beschriebenen Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en (**5**) als identisch erwies. Die Bildung dieses tricyclischen Olefins lässt sich nicht als konventionelle Eliminierungsreaktion deuten. Die plausibelste Erklärung ist vielmehr eine zum Dreiring führende 1,3-Eliminierung von Dimethylhydroxylamin, eine Reaktion, welche durch die Nachbarschaft eines Wasserstoffatoms der Äthano-Brücke zum N-Oxid-Sauerstoffatom in der *exo*-Form **7b** gemäss **9** gefördert wird und die normale 1,2-Eliminierung zum Dien **1** konkurrenziert. Die gas-chromatographische Untersuchung des Abbauproduktes zeigt zudem die Anwesenheit von ca. 10% Benzol, in welches das Dien **1** bei der Temperatur der Abbaureaktion zerfällt[1][7]).

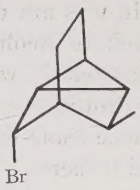
Die Herstellung des tricyclischen Dibromids **3** erfolgte in gewohnter Weise[2]) durch Versetzen des Diens **1** mit einem Moläquivalent Brom bei 0°[8]) und Abtrennung des mehrheitlich gebildeten olefinischen Dibromids **2** durch Ozonisierung. Oxydative Spaltung des Ozonides mit Chromsäure führte zu einer Dicarbonsäure $C_8H_{10}O_4Br_2$, welche als 2,3-*trans*-Dibrom-hexahydro-*cis*-terephtalsäure (**10**) zu formulieren ist.



11



12



13

Für das tricyclische Dibromid **3** kommen drei Konfigurationen in Frage, nämlich die *exo*- und *endo-cis*-Konfigurationen **11** und **12** und die *rac.-trans*-Konfiguration **13**. Auf Grund des NMR.-Spektrums des tricyclischen Dibromids **3** wurde früher geschlossen, dass nur die *trans*-Form **13** vorliegt[2]). Inzwischen haben Messungen mit einem Apparat von bedeutend grösserem Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit gezeigt[9]), dass neben der *trans*-Form **13** ca. 28% einer *cis*-Form **11** oder **12** vorhanden sind. Dies folgt aus der Anwesenheit dreier, von C–Br-Protonen herrührender Signale im 60-MHz-NMR.-Spektrum[10]), nämlich eines Singletts bei 4,38 ppm und zweier Multiplette bei 4,45 und 4,89 ppm im Verhältnis 0,77:1:1. Dieser Befund ist nur vereinbar mit der Anwesenheit zweier tricyclischer Dibromide, nämlich 28% einer symmetrischen Form **11** oder **12** mit gleichartigen C–Br-Protonen und 72% einer unsymmetrischen Form **13** mit verschiedenartig gebundenen C–Br-Protonen. Die *endo-cis*-Konfiguration **12** ist wegen der gegenseitigen Behinderung und der ungünstigen Dipol-Wechselwirkung der beiden Bromatome unwahrscheinlich und mit

[7]) Geringe Mengen von Benzol treten auch bei der Gas-Chromatographie von reinem Dien **1** auf, wenn die Kolonnentemperatur 100° übersteigt.

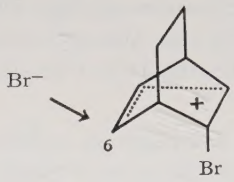
[8]) Wird mehr als ein Moläquivalent Brom verwendet und steigt die Temperatur über 0°, so entstehen das früher beschriebene Tetrabromid vom Smp. 214–215°[2]) und unter HBr-Abspaltung ein ungesättigtes Tribromid vom Smp. 100–101°.

[9]) Mit einem VARIAN-Instrument A-60. Wir danken Herrn Dr. A. GAGNEUX, J. R. GEIGY AG, Basel, für die Aufnahme und Interpretation der NMR.-Spektren.

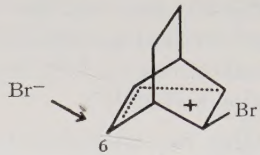
[10]) Chemische Verschiebung relativ zu Tetramethylsilan.

Kalottenmodellen nicht konstruierbar; die *exo-cis*-Konfiguration **11** wird daher vorgezogen.

Die Bildung des *trans*-Dibromides **13** ist durch *exo*-Angriff eines Bromid-Ions an C-6 des *endo*-Brom-homoallyl-Ions **14a** erklärt worden[2]). Aus der Anwesenheit des *exo-cis*-Dibromides **11** muss nun geschlossen werden, dass ausserdem das entsprechende *exo*-Brom-homoallyl-Ion **14b** als Zwischenprodukt der Bromierung auftritt.



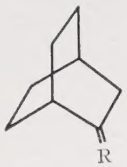
14a



14b

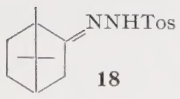
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass das ursprüngliche aus dem Dien **1** erhältliche Dibromidgemisch **2** und **3** auf Grund der quantitativen Auswertung des NMR.-Spektrums 70% des *trans*-2,3-Dibrom-bicyclo[2,2,2]oct-5-ens (**2**) enthält, was mit den früher mitgeteilten chemischen Befunden[2]) im Einklang steht. Die weitere Beobachtung, dass die Signale der beiden C–Br-Protonen dieses Dibromids relativ weit auseinander liegen, nämlich bei 4,17 ppm und im Bereich der Vinyl-Protonen zwischen 5,25 und 5,8 ppm, spricht ebenfalls für die früher angenommene *trans*-Konfiguration.

Bei früheren Versuchen zur Debromierung der tricyclischen Dibromid-Fraktion **3** über RANEY-Nickel war ausser Bicyclo[2,2,2]octan (**15**) eine geringe Menge eines gesättigten Kohlenwasserstoffs isoliert worden, in welchem das unbekannte Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan (**4**) vermutet wurde[11]). Die Wiederholung dieser Hydrierung in Cyclohexan in Gegenwart von Triäthylamin führte zu einem Gemisch der obigen beiden Verbindungen im Verhältnis 4:1. Der unbekannte Kohlenwasserstoff konnte nun auf dem folgenden, unabhängigen Wege hergestellt und als Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]-octan (**4**) identifiziert werden.



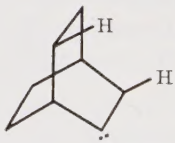
15 R = H_2
16 R = O
17 R = NNHTos

Tos = *p*-$CH_3C_6H_4SO_2$



18

19



20

Wie BAMFORD & STEVENS[12]) fanden, gehen die *p*-Toluolsulfonylhydrazone von Ketonen beim Erhitzen mit starken Basen in Olefine über, eine Reaktion, welche

[11]) Vgl. Dissertation A. GAGNEUX, Basel 1957.
[12]) W. R. BAMFORD & T. S. STEVENS, J. chem. Soc. *1952*, 4735.

unter 1,2-Wanderung eines Wasserstoffatoms im intermediär auftretenden Carben verläuft[13]). Unter gewissen strukturellen Voraussetzungen ist die Bildung eines Cyclopropan-Ringes unter 1,3-H-Wanderung bevorzugt, wie durch die neuliche Überführung von Campher-tosylhydrazon (**18**) in Tricyclen (**19**) durch Erhitzen mit Natriumacetamid gezeigt worden ist[14])[15]). Das aus Bicyclo[2,2,2]octan-2-on (**16**) hergestellte Tosylhydrazon **17** lieferte durch analoge Umsetzung bei 140° ein Gemisch von 70% des obigen, als Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan (**4**) anzusprechenden Kohlenwasserstoffes und 30% Bicyclo[2,2,2]oct-2-en (**7c**) die Produkte einer 1,3- bzw. 1,2-H-Wanderung im Carben **20**.

Das Tricyclo-octan (**4**) ist ein sehr flüchtiges Wachs vom Smp. 91–92°, welches die für Cyclopropan-Derivate charakteristische IR.-Absorption bei 3,30 und 3,33 μ (C–H-Streck-Schwingung)[16]) aufweist. Im NMR.-Spektrum von **4** befindet sich das Signal der Dreiring-Protonen in einem Multiplett mit Schwerpunkt bei 1,50 ppm, eine Region, welche für Methin-Protonen am Cyclopropan-Ring charakteristisch ist[17])[18]). Hingegen war kein Vinyl-Protonensignal vorhanden. Ferner weist das UV.-Spektrum kein Maximum oberhalb 180 mμ auf.

Im Einklang mit seinem gesättigten Charakter wird Tricyclo-octan (**4**) über Platin in Äthanol nicht hydriert. Das bei der Hydrierung des tricyclischen Dibromids **3** mehrheitlich erhaltene Bicyclo[2,2,2]octan (**15**) entsteht somit nicht durch Reduktion des ebenfalls gebildeten Tricyclo-octans (**4**). Vermutlich führt die reduktive Debromierung des 3,5-Dibrom-tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octans (**3**) vorerst zum entsprechenden 3,5-Diradikal, welches durch Fragmentierung[19]) in das hydrierbare Dien **1** übergeht. Derivate des Tricyclo-octans (**4**), z. B. die 2,3-Dicarbonsäure, sind von ALDER beschrieben worden[20]).

Noch unbekannt sind Verbindungen mit dem Tetracyclo[2,2,2,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]octan-Gerüst **6**, in welchem zwei Cyclopropan-Ringe vorhanden sind. Als Vorläufer dieses Kohlenwasserstoffes kamen die tricyclischen Dibromide **3** in Betracht, da 1,3-Halogenabspaltung mittels Zink in vielen Fällen zur Bildung eines Dreirings führt[21]). Das tricyclische Dibromid **3** ist aber zugleich ein 1,4-Dihalogenid, so dass

21

22

23 R = O
24 R = NNHTos

[13]) Vgl. die Übersicht von W. KIRMSE, Angew. Chem. *71*, 161 (1961).
[14]) J. W. POWELL & M. C. WHITING, Tetrahedron *7*, 305 (1959); vgl. ferner L. FRIEDMAN & H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. *81*, 5512 (1959).
[15]) Diese Reaktion ist eine Modifikation der von H. MEERWEIN & K. VAN EMSTER, Ber. deutsch. chem. Ges. *53*, 1815 (1920), aufgefundenen Synthese von Tricyclen aus Campherhydrazon.
[16]) Vgl. E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. *73*, 2001 (1951).
[17]) H. WEITKAMP, U. HASSERODT & F. KORTE, Chem. Ber. *95*, 2280 (1962).
[18]) W. G. DAUBEN & R. L. CARGILL, Tetrahedron *15*, 197 (1961).
[19]) C. A. GROB & W. BAUMANN, Helv. *38*, 594 (1955).
[20]) K. ALDER *et al.*, Liebigs Ann. Chem. *593*, 1 (1955).
[21]) Vgl. R. STROH, «Methoden der Organischen Chemie» Band *V/4*, S. 724 (1960).

ebenfalls mit einer 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung[19]) zum Bicyclo[2,2,2]-octa-3,5-dien (**1**) zu rechnen war.

Das Gemisch der tricyclischen Dibromide **3** reagierte momentan mit Zinkstaub in Dimethylformamid bei Raumtemperatur, jedoch unter ausschliesslicher Bildung des Diens **1**. Dieses Resultat schliesst nicht aus, dass intermediär das Tetracyclooctan (**6**) entsteht, unter den Versuchsbedingungen aber in das weniger gespannte, valenzisomere Dien **1** übergeht. Es ist bemerkenswert, dass das niedrigere Homologe, das Tetracyclo[2,2,1,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]heptan (**21**) isoliert werden kann, sich aber bereits bei ca. 100° in Bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-dien (**22**) umwandelt[18]).

Bei der BAMFORD-STEVENS-Reaktion des Tosylhydrazons **24** von Bicyclo[2,2,2]-oct-2-en-5-on (**23**)[22]) war in Analogie zum Verhalten des Tosylhydrazons **17** mit der Bildung von Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en (**5**) und Bicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien (**1**) zu rechnen. Ein solcher Reaktionsverlauf würde einen weiteren, rationelleren Zugang zu letzterem, immer noch schwer erhältlichen Dien erschliessen.

Die Umsetzung des Tosylhydrazons **24** mit Natriumacetamid bei 160° lieferte einen einheitlichen, ungesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{10} vom Smp. 26° in 71-proz. Ausbeute, der mit dem obengenannten Nebenprodukt des COPE-Abbaus von **7b** identisch war. Dass es sich um das Tricyclo-octen (**5**) handelte, zeigten die folgenden Befunde: Bei der Hydrierung über Platin wurde unter Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff das obige Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]octan (**4**) in 90-proz. Ausbeute gebildet. Das IR.-Spektrum der ungesättigten Verbindung **5** besitzt eine starke Bande bei 3,29 μ, welche sowohl einer *cis*-Doppelbindung als auch dem Cyclopropan-Ring zugeschrieben werden kann. Ferner weist eine Bande bei 14,8 μ auf die Anwesenheit einer *cis*-Doppelbindung hin, was durch das Signal von zwei Vinyl-Protonen im NMR.-Spektrum von **5** bei 5,75 ppm bestätigt wird[23]).

UV.-Absorption von Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en (**5**). Im UV.-Spektrum dieser Verbindung (Formel s. S. 1677) in Cyclohexan tritt ein deutliches Maximum bei 206 mμ (log ε 3,71) auf. Da eine isolierte Doppelbindung wie die in **5** vorhandene die Absorption des Cyclohexens bei 183 mμ[24]) zur Folge haben sollte, ist eine Konjugation der Doppelbindung mit dem Cyclopropan-Ring angezeigt. Die gleiche bathochrome Verschiebung von ca. 23 mμ zeigt das UV.-Spektrum von 3,5-Cyclo-Δ^6-cholesten (Partialstruktur **25**) mit λ_{max} 207 mμ (log ε 4,09 in Cyclo-hexan[24]).

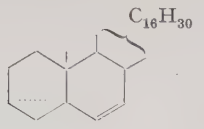
Es ist bemerkenswert, dass in den Verbindungen **5** und **25** die Doppelbindungsebene senkrecht zur Ebene des Dreirings gerichtet ist und letzteren symmetrisch schneidet, wie z. B. mit DREIDING-Modellen ersichtlich ist. Dies trifft nicht zu beim 6-Methylen-3,5-cyclocholestan (**26**), in welchem die Doppelbindungsebene ungefähr durch die β-ständige C4–C5-Bindung verläuft, den Dreiring selbst also nicht mehr schneidet. Die Verbindung **26** absorbiert bei kürzerer Wellenlänge, nämlich bei

[22]) W. C. WILDMANN & D. R. SAUNDERS, J. org. Chemistry *19*, 381 (1954).

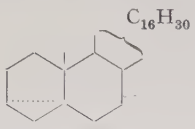
[23]) Das 2,3-Dicarbäthoxy-Derivat von Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en (**5**) wurde bereits vor längerer Zeit von ALDER[20]) beschrieben. – *Anmerkung bei der Korrektur:* Die Struktur (**5**) ist neulich von W. VON E. DOERING & W. R. ROTH, Tetrahedron *19*, 715 (1963), provisorisch einem thermischen Umlagerungsprodukt von 1,2-Homotropiliden zugeschrieben worden. Das IR-Spektrum ihrer Verbindung stimmt mit demjenigen unserer Verbindung (**5**) gut überein. Doch erhielten sie in Abweichung von unseren Befunden bei der Hydrierung über Palladium in Tetrahydrofuran nur Bicyclo[3, 2, 1]octan.

[24]) R. A. MICHELI & T. H. APPLEWHITE, J. org. Chemistry *27*, 345 (1962).

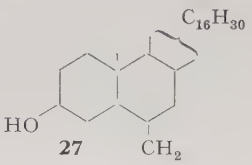
196 mμ[24]) und weist praktisch keinen bathochromen Effekt des Dreirings auf, wie der Vergleich mit 6-Methylen-cholestan-3β-ol (**27**), λ_{max} 195,5 mμ, zeigt[24]). Da dieses Olefin infolge der exocyclischen Lage der Doppelbindung bereits um ca. 12 mμ längerwellig absorbiert als Cyclohexen, muss die sterische Beeinflussung der Konjugation noch ausgeprägter sein, als durch den Vergleich der Verbindungen **25** und **26** zum Ausdruck kommt. Die symmetrische Anordnung der Bindungselektronen des



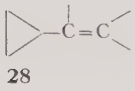
25



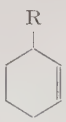
26



27



28



29 R = Cl
30 R = $(CH_3)_3C$—O

Cyclopropan-Ringes in bezug auf die Doppelbindungsebene, nämlich der C1–C2- und C1–C6- Bindungen im Falle von **5** und der C4–C5- und C3–C5- Bindungen im Falle von **25**, fördert offensichtlich ihre Delokalisierung im angeregten Zustand der Lichtabsorption und vermutlich auch bei Reaktionen der Doppelbindung.

Es ist anzunehmen, dass die UV.-Absorption von Cyclopropyl-äthylenen wie diejenige der gut untersuchten 1,3-Diene[25]) von der Art und Zahl der Substituenten am chromophoren System **28** sowie von dessen Geometrie abhängt. Die zur Zeit nur spärlich vorliegenden Literaturangaben[26]) lassen allerdings noch keine Gesetzmässigkeiten erkennen, was in Anbetracht der Unzuverlässigkeit gebräuchlicher Instrumente im Bereich unterhalb 210 mμ verständlich ist. Da die Messungen zudem in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden[27]), sind systematische Untersuchungen notwendig und bereits im Gange.

Cyclohexa-1,3-dien. Der gemeinsame Ausgangspunkt all dieser multicyclischen Verbindungen ist Cyclohexa-1,3-dien, welches in diesem Laboratorium durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 3-Chlorcyclohexen (**29**) gewonnen wird[1]). Bei Verwendung von Dimethylanilin als Base konnte häufig ein flüchtiges Nebenprodukt beobachtet werden, besonders dann, wenn die optimale Temperatur von 180° überschritten wurde. Die nähere Untersuchung hat nun gezeigt, dass unter diesen Bedingungen reichlich Methylchlorid und Monomethylanilin gebildet werden, und zwar durch Demethylierung von Dimethylanilin-hydrochlorid. Diese Nebenreaktion bewirkt eine Verminderung der Cyclohexa-1,3-dien-Ausbeute und gab Anlass zum Aufsuchen einer geeigneteren Base. Die Verwendung von Kalium-*t*-butylat zur HCl-

[25]) R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. *64*, 72 (1942); L. F. Fieser & M. Fieser, «Steroids», Reinhold Publishing Corp., New York 1959, S. 15.

[26]) Vgl. W. G. Dauben & G. J. Fonken, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4063 (1959); J. W. Rowe *et al.*, Helv. *40*, 1 (1957); M. Palmeda & G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France *1958*, 886; T. Norin, Acta chem. scand. *15*, 1676 (1961).

[27]) UV.-Maxima können in Cyclohexan bis zu 21 mμ gegenüber denjenigen in Methanol verschoben sein; vgl. Weitkamp *et al.*[17]).

Abspaltung aus **29** führte hauptsächlich zu Cyclohexenyl-3-*t*-butyläther (**30**); hingegen wurde mit der leicht regenerierbaren Base Kollidin reines Cyclohexa-1,3-dien in über 80-proz. Ausbeute erhalten[28]).

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für einen Forschungskredit.

Experimenteller Teil

Alle Smp. (KOFLER-Block) sind korrigiert, Fehlergrenze ± 1°. Gas-chromatographische Analysen wurden mit folgenden Kolonnen (3 m/0,4 cm) ausgeführt: A) 20% Carbowax 6000 auf Kieselgur; B) 20% Carbowax 1540 auf Ziegelmehl; C) 20% Siliconöl auf Kieselgur. Für präparative Trennungen wurden Kolonnen von 5 m/0,8 cm mit der entsprechenden stationären Phase verwendet. Als Trägergas diente Helium, Strömungsgeschwindigkeit in der Regel 33 ml/Min.

Cyclohexa-1,3-dien. Als Reaktionsgefäss diente ein 3-l-Rundkolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und VIGREUX-Kolonne, welche mit einem Thermometer und einem absteigenden Kühler verbunden war. Die Reaktionsprodukte wurden in zwei auf 0° bzw. – 20° gekühlten Vorlagen aufgefangen.

Im Rundkolben wurden 1800 g (15 Mol) Kollidin (Isomerengemisch) unter leichtem Rückfluss und Durchleiten von Stickstoff erhitzt (Ölbadtemp. 180°) und im Laufe von 10 Min. ein Drittel von 580 g (5,0 Mol) frisch dest. 3-Chlorcyclohexen[1]) zugetropft. Sobald das Dien abzudestillieren begann, wurde im gleichen Mass das restliche 3-Chlorcyclohexen zugetropft. Nach beendeter Zugabe (ca. 2 Std.) wurde die Badtemperatur allmählich auf 220° erhöht und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis der Siedepunkt des Destillates 85° erreichte. Der Inhalt der Vorlagen (359 g) wurde zweimal mit je 5 ml 2 N Salzsäure und dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute an Cyclohexa-1,3-dien vom Sdp. 79–81° betrug 347 g (87%)[28]). Die gas-chromatographische Analyse auf Kolonne B bei 80° ergab eine Reinheit von über 99%. Der abgekühlte Rückstand im Reaktionskolben wurde mit 336 g (6 Mol) Kaliumhydroxid versetzt und das Kollidin nach Entfernung des VIGREUX-Aufsatzes unter vermindertem Druck bei ca. 150° herausdestilliert.

Cyclohexenyl-3-t-butyläther (***30***). Zu einer Lösung von 5 g (0,128 Atom-g) Kalium in 100 ml abs. *t*-Butanol wurde unter Rühren und Durchleiten von N_2 11,6 g (0,1 Mol) 3-Chlorcyclohexen getropft und das Reaktionsgemisch im Ölbad unter Rückfluss erhitzt, bis die KCl-Abspaltung beendet war (ca. 12 Std.). Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde zwischen Wasser und Pentan verteilt und die Pentanlösung mehrere Male mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Destillation der Pentanlösung lieferte nach einem kleinen Vorlauf von Cyclohexa-1,3-dien 6,3 g (41%) des Äthers **30**, Sdp. 99–102°/80 Torr. Nach Redestillation Sdp. 62–63°/12 Torr; n_D^{22} 1,4490.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,63 H 11,72%

Abbau von 2-(Dimethylamino-N-oxido)-bicyclo[2,2,2]oct-5-en (***7a*** *bzw.* ***8a***) *nach* COPE. Das früher beschriebene 2-Dimethylamino-bicyclo[2,2,2]oct-2-en[1]) zeigte bei der gas-chromatographischen Analyse auf Kolonne A bei 150° zwei Maxima, entsprechend 76% der *endo*- und 24% der *exo*-Form (**7b** bzw. **8b**). Nach Oxydation und Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffperoxids mit Platinmohr wurde das N-Oxid-Gemisch **7** wie beschrieben[1]) zwischen 120 und 150° dem Abbau unterworfen. Die gas-chromatographische Analyse des Rohproduktes auf Kolonne A bei 70° ergab folgende durch IR.-Spektrum identifizierte Fraktionen (Retentionszeiten in Klammern): Benzol 10% (8,1 Min.); Bicyclo[2,2,2]oct-2-en[29]) 7% (13,2 Min.); Bicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien 80% (19,6 Min.); Tricyclo[2,2,2,$0^{2,6}$]oct-7-en 3% (22,7 Min.).

Wurde bei einem sonst analog durchgeführten Versuch[1]) das überschüssige H_2O_2 mit Braunstein (MnO_2) zersetzt, so ergab die gas-chromatographische Analyse: Benzol 10% (8,1 Min.); Bicyclo-octadien 87% (19,1 Min.); Tricyclo-octen 3% (22,7 Min.). Als der COPE-Abbau unterhalb 120° durchgeführt wurde, konnte kein Tricyclo-octen (**5**) nachgewiesen werden.

Bicyclo[2,2,2]octan-2-on (***16***) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von DIELS & ALDER[30]) hergestellt. Die Kondensation von Cyclohexa-1,3-dien und Acrolein lieferte Bicyclo[2,2,2]oct-5-

[28]) Ohne Durchleiten von N_2 ist die Ausbeute um ca. 5% geringer.

[29]) K. ALDER & G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. *514*, 1 (1934).

[30]) O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. *478*, 137 (1930).

[31]) E. B. HERSHBERG, J. org. Chemistry *13*, 542 (1948).

en-2-carbaldehyd in 96-proz. Ausbeute (Lit.[30]) 25%) bei Verwendung des obigen Diens und Verlängerung der Reaktionsdauer auf 8 Std. Die Hydrierung zum Bicyclo[2,2,2]octan-2-carbaldehyd über 10-proz. Palladium/Kohle verlief quantitativ. Das durch Ozonisierung des entsprechenden Enolacetates erhaltene rohe **16** wurde über das Semicarbazon gereinigt und letzteres nach der Methode von HERSHBERG[31]) mit Brenztraubensäure gespalten. Nach Sublimation des gas-chromatographisch reinen Ketons, Smp. 178–179° (verschl. Kap.); Lit.-Smp.[30]) 178–179°.

3,5-Dibrom-tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (***3***). Die Bromierung des Diens **1** erfolgte wie beschrieben[2]) in CCl_4 mit einem Moläquivalent Brom bei 0°. Zur Abtrennung des *trans*-2,3-Dibrom-bicyclo[2,2,2]oct-5-ens (**2**) wurde eine Lösung von 9,85 g des destillierten Dibromidgemisches in 250 ml Pentan während 2 Std. bei −70° bis zur dauernden Blaufärbung ozonisiert. Das ausgefallene Ozonid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde zur Entfernung event. Reste des olefinischen Dibromids **2** nochmals während 30 Min. ozonisiert und die filtrierte Pentanlösung eingedampft. Destillation des Rückstandes ergab 3,24 g (33%) tricyclisches Dibromid **3**, Sdp. 134–136°/13 Torr, welches auf Grund des NMR.-Spektrums in CCl_4 aus 72% der *trans*-Form **13** und 28% der *cis*-Form **11** bestand.

2,3-trans-*Dibrom-hexahydro*-cis-*terephtalsäure* (***10***). Das obige Ozonid zersetzte sich nach wenigen Minuten unter HBr-Entwicklung und Verfärbung, wobei ein intensiver Aldehydgeruch auftrat. In Methylenchlorid oder Chloroform war es löslich und ca. 24 Std. haltbar.

Eine Suspension von 1,1 g des frisch hergestellten Ozonids in 20 ml 50-proz. Essigsäure wurde bei 50° unter Rühren allmählich mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxid in 25 ml Eisessig versetzt, wobei das Ozonid langsam in Lösung ging. Nach 15 Std. wurde die grüne Lösung bei 50° im Vakuum eingedampft und der Rückstand zwischen 2N Salzsäure und Äther verteilt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Umlösen des Rückstandes aus Äther lieferte 830 mg (72%) braune Kristalle, Smp. 198–204°. Nach Sublimation bei 12 Torr und 180° und Kristallisation aus Äther-Petroläther, weisse Kristalle, Smp. 207–210°.

$C_8H_{10}O_4Br_2$ Ber. C 29,12 H 3,05 Br 48,44% Gef. C 29,34 H 3,17 Br 48,60%

Hydrogenolyse von 3,5-Dibrom-tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (***3***). 319 mg (1,20 mMol) Dibromid **3** in 5 ml Cyclohexan wurden in Gegenwart von 242 mg (2,40 mMol) Triäthylamin und 500 mg RANEY-Nickel hydriert. Nach 2,5 Std. waren zwei Äquivalente H_2, nach weiteren 8 Std. insgesamt 2,8 Äquivalente H_2 aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und ein Teil direkt gas-chromatographisch auf Kolonne A bei 70° untersucht. Die zwei Maxima mit Retentionszeit 12,4 Min. und 18,9 Min. entsprachen 4 Teilen Bicyclo[2,2,2]octan (**15**) und einem Teil Tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (**4**). Die beiden Substanzen wurden durch präparative Gas-Chromatographie isoliert und durch IR.-Spektrum mit authentischen Proben von **15**[29]), Smp. 171–173° (verschl. Kap.), und **4**, Smp. 91–92° (verschl. Kap.), identifiziert.

Debromierung von 3,5-Dibrom-tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (***3***). 532 mg (2 mMol) Dibromid **3** in 10 ml Formamid wurden tropfenweise mit Dimethylformamid versetzt, bis alles gelöst war. Dann wurde mit 3 ml Pentan überschichtet, 5 g Zinkstaub (2 Std. bei 120° getrocknet) zugegeben und unter Verschluss während 12 Std. geschüttelt. Die sofort einsetzende Reaktion äusserte sich durch starke Erwärmung. Nach Filtration wurde die untere Amidphase abgetrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanlösungen mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Präparative Gas-Chromatographie der Pentanlösung auf Kolonne A bei 70° ergab 146 mg (69%) einheitliches Bicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien, Smp. 56–57° (verschl. Kap.), welches nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit authentischem Material[1]) identisch war.

p-*Toluolsulfonylhydrazon von Bicyclo[2,2,2]octan-2-on* (**17**) wurde nach BAMFORD & STEVENS[12]) aus 1,86 g (0,01 Mol) Tosylhydrazin und 1,24 g (0,01 Mol) des Ketons **16** in Äthanol in Gegenwart von HCl hergestellt. Aus dem Äthanol kristallisierten 2,22 g (76%) mit Smp. 225–226° aus. Aus Chloroform weisse Nadeln, Smp. 228–229°.

$C_{15}H_{20}O_2N_2S$ Ber. C 61,63 H 6,90 N 9,58 S 10,96%
Gef. „ 61,41 „ 6,90 „ 9,38 „ 10,82%

Tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (***4***). In einem Rundkolben mit Kühler wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 2,3 g (0,1 Atom-g) Natrium in einer N_2-Atmosphäre bei 90° in 60 g Acetamid, welches frisch über Natrium destilliert worden war, aufgelöst. Der Kühler wurde mit einer auf −70° gehaltenen Kältefalle verbunden, zur Acetamidlösung 20,5 g (0,07 Mol) getrocknetes Tosylhydrazon (**17**) gegeben und das Reaktionsgefäss auf 140° erhitzt, wobei lebhafte N_2-Entwicklung einsetzte.

Nachdem diese aufgehört hatte (ca. 30 Min.), wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und zusammen mit dem Inhalt der Kühlfalle dreimal mit je 15 ml Pentan extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Pentanlösung enthielt auf Grund der gas-chromatographischen Analyse auf Kolonne A bei 85° zwei Maxima (13,2 Min. bzw. 18,9 Min.) im Verhältnis 3:7. Präparative Gas-Chromatographie lieferte 30% Bicyclo[2,2,2]oct-2-en (**9**) als Wachs, Smp. 114–115° (verschl. Kap.), welches mit einer authentischen Probe identisch war. Die zweite Fraktion (70%) war Tricyclo-octan **4**, ein farbloses, flüchtiges Wachs vom Smp. 91–92°, welches Brom in CCl_4 nicht entfärbte und über Platin in Äthanol keinen Wasserstoff aufnahm.

C_8H_{12} Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 89,27 H 11,33%

IR.-Spektrum in CS_2: λ_{max} 3,30 und 3,33 μ (Dreiring C–H) sowie starke Banden bei 3,44; 3,51; 7,55; 13,0 und 13,45 μ.

Destillation der obigen Pentanlösung von **4** und **9** in geschlossenem System unter vermindertem Druck bei 20° in eine Kühlfalle von −70° lieferte 5,1 g (67,5%) eines Gemisches der beiden Kohlenwasserstoffe als weisses Wachs. Das Destillat enthielt auf Grund der gas-chromatographischen Analyse weitere Mengen der sehr flüchtigen Verbindungen **4** und **9**.

Bicyclo[2,2,2]oct-2-en (**9**) wurde zum Vergleich mit dem oben beschriebenen Produkt nach WALBORSKY & LONCRINI[32]) aus Cyclohexa-1,3-dien und Äthylen hergestellt. Wegen der Reinheit des verwendeten Diens betrug die Ausbeute des gas-chromat. einheitlichen Olefins **9** 70% statt 56%[32]), Sdp. 129–133° (Lit.-Sdp. 128–134°).

Reaktion mit *2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid* in Eisessig lieferte ein Addukt. Aus Aceton-Alkohol hellgelbe Nadeln, Smp. 192–193°.

$C_{14}H_{15}O_4N_2ClS$ Ber. C 49,05 H 4,41 N 8,17 Cl 10,34%
Gef. „ 49,08 „ 4,59 „ 8,10 „ 10,59%

Hydrierung von **9** über Palladium/Kohle in Äthanol lieferte Bicyclo[2,2,2]octan (**15**), Smp. 171–173° (verschl. Kap.), welches mit einer authentischen Probe keine Smp.-Depression ergab.

Bicyclo[2,2,2]oct-5-en-2-on (**23**). Das zur Herstellung dieser Verbindung verwendete Bicyclo-[2,2,2]oct-5-en-2-ol wurde nach der neueren Vorschrift von GOERING *et al.*[33]) aus Cyclohexa-1,3-dien und Vinylacetat bereitet. Es enthielt auf Grund der gas-chromat. Analyse an Kolonne C bei 140° 46% Bicyclohexadien und wurde durch Chromatographie an neutralem Alox (WOELM, Akt. III) von diesem getrennt. Smp. 166–168° nach Sublimation bei 100°/13 Torr; Lit.-Smp.[33]) 167–169°. Ausbeute 44%.

Das zur Oxydation dieses Alkohols verwendete Reagens wurde durch Lösen von 26,72 g Chromtrioxid in 23 ml konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 100 ml hergestellt.

Eine Lösung von 8,55 g (0,069 Mol) des obigen Alkohols in 90 ml Aceton wurde auf 0° gekühlt und unter Rühren 17,2 ml (0,046 Mol CrO_3) der obigen Lösung zugetropft. Nach weiterem Rühren bei 0° wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und über eine Kolonne eingedampft. Destillation des Rückstandes lieferte 7,50 g (89%) des Ketons **23**, Sdp. 81–83°/13 Torr (Lit.-Sdp.[22]) 84–85°/13 Torr), Smp. 79–80° (verschl. Kap.).

p-*Toluolsulfonylhydrazon von Bicyclo[2,2,2]oct-5-en-2-on* (**24**). 11,5 g (0,0615 Mol) Tosylhydrazin in 150 ml einer 1-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Äthanol wurden mit 7,50 g (0,0615 Mol) des Ketons **23** in 120 ml Äthanol umgesetzt und der Niederschlag nach zweistündigem Stehen bei 22° abfiltriert und mit wenig kaltem Äthanol gewaschen: 16,0 g (89%) **24** vom Smp. 222–223°. Aus Äthanol weisse Nadeln, Smp. 223–224°.

$C_{15}H_{18}O_2N_2S$ Ber. C 62,05 H 6,25 N 9,65 S 11,04%
Gef. „ 61,92 „ 6,40 „ 9,89 „ 11,26%

Tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]oct-7-en (**5**). Eine Lösung von 1,5 g (0,065 Atom-g) Natrium in 45 g über Natrium destilliertem Acetamid wurde wie bei der Herstellung von **4** mit 13,9 g (0,048 Mol) trockenem Tosylhydrazon **24** versetzt und auf 160° erhitzt. Die lebhafte N_2-Entwicklung kam nach ca. 20 Min. zum Stillstand. Nach dem Abkühlen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit dem Inhalt der Kühlfalle mit total 30 ml Pentan extrahiert. Die mit Wasser ge-

[32]) H. M. WALBORSKY & D. F. LONCRINI, J. Amer. chem. Soc. *76*, 5396 (1954).
[33]) H. L. GOERING, R. W. GRENIER & M. F. SLOAN, J. Amer. chem. Soc. *83*, 1391 (1961).

waschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Pentanextrakte wurden im geschlossenen System unter vermindertem Druck bei 20° in eine auf −70° gekühlte Falle destilliert, wobei 1,51 g eines nicht identifizierten Rückstandes zurückblieben. Die in der Kühlfalle kondensierte Pentanlösung von **5** wurde durch gleichartige Destillation eingeengt und die konz. Pentanlösung auf −70° gekühlt, wobei 3,60 g (71%) **5** als Wachs ausgefroren wurden. Das Rohprodukt verflüssigt sich bei Raumtemperatur.

Im Gas-Chromatogramm auf Kolonne A bei 85° war ausser Pentan nur Tricyclo-octen **5** (Retentionszeit 22,7 Min.) vorhanden. Das durch Kondensation isolierte Wachs schmolz in der verschl. Kap. bei 26–27° und entfärbte momentan Brom in CCl_4.

C_8H_{10} Ber. C 90,50 H 9,50% Gef. C 90,63 H 9,59%

IR.-Spektrum in CS_2: λ_{max} 3,29 und 14,8 μ (*cis*-Doppelbindung) sowie starke Banden bei 3,38 μ (Dreiring C–H ?), 3,42; 3,51; 6,21; 7,65; 9,82; 11,0; 13,0; 13,1 und 14,0 μ.

Hydrierung von Tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]oct-7-en (**5**). 100 mg Tricyclo-octen **5** in 2 ml Pentan wurden über 15 mg vorhydriertem Platinoxid bei 20° bis zur Beendigung der H_2-Aufnahme hydriert. Dann wurde 1 ml der Hydrierlösung an Kolonne A bei 70° chromatographiert und die austretenden Fraktionen bei −70° kondensiert. Die ersten beiden Fraktionen (11,9 bzw. 12,5 Min.) entsprachen 10% des Produktes und erwiesen sich auf Grund der IR.-Spektren und Retentionszeiten als Bicyclo[2,2,2]octan (**15**) und Bicyclo[3,2,1]octan[34]. Die dritte Fraktion (18,9 Min.), entsprechend 90% des Produktes, war mit dem oben beschriebenen Tricyclo[2,2,2,0^{2,6}]octan (**4**) auf Grund des IR.-Spektrums und der Retentionszeit identisch.

SUMMARY

3,5-Dibromo-tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octane (**3**), which is obtained by homoconjugative addition of bromine to bicyclo[2.2.2]octa-2.5-diene (**1**), is shown by NMR.-spectroscopy to be a mixture containing ca. 72% of the *trans* stereoisomer **13** and ca. 28% of a *cis* stereoisomer, presumably the *exo-cis* form **11**. Upon treatment with zinc in dimethylformamide these tricyclic dibromides **3** revert to the diene **1**. Hydrogenation over nickel produces bicyclo[2.2.2]octane (**15**) and a small amount of tricyclo-[2.2.2.0^{2,6}]octane (**4**), which has been synthesized from bicyclo[2.2.2]octan-2-one (**16**) by a BAMFORD-STEVENS reaction. In addition to the diene **1**, COPE-elimination of 2-(dimethylamino-N-oxido)-bicyclo[2.2.2]-oct-5-ene (**9**) produces small amounts of the abnormal 1,3-elimination product tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (**5**). The latter compound has been prepared in high yield by a BAMFORD-STEVENS reaction on bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-one (**23**). In tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (**5**) the plane of the double bond symmetrically bisects the cyclopropane ring. Strong conjugation of the cyclopropyl-ethylene system is indicated by the UV.-absorption maximum at 206 mμ (log ε = 3.71), which shows a bathochromic shift of 23 mμ with respect to cyclohexene.

[34]) M. S. NEWMAN & Y. T. YU, J. Amer. chem. Soc. *74*, 507 (1952).

Curriculum vitae

Als Sohn des Francesco Hostynek, Techniker, und der Gisella, geborene Rainis, wurde ich, JURAJ HOSTYNEK, am 6. Mai 1935 in Zagreb geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Jugoslawien, Italien und der Schweiz und der Sekundarschule in St. Gallen bestand ich 1953 an der dortigen Kantonsschule die Maturitätsprüfung Typus B. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Nach bestandenem Vorexamen in anorganischer, organischer und Farbenchemie und den Nebenfach-Examen in Mineralogie, Geologie und Physikalischer Chemie begann ich im Mai 1959 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob die Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Basel. Im März 1959 wurde ich Bürger von Basel, worauf die Dissertationsarbeit durch längeren Militärdienst unterbrochen wurde. Ich besuchte die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten: P. Bearth, M. Brenner, T. Brogle, P. Buchner, G. Colon, P. Diehl, H. Erlenmeyer, S. Fallab, M. Geiger-Huber, C. A. Grob, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhart, W. Nabholz, T. Reichstein, T. Reinhard, A. Ruegg, Ch. Tamm, L. Vonderschmitt, E. Wenk, R. Wizinger.